

WPI Acc No: 88-164756/198824

XRAM Acc No: C88-073469

Tapered ring-shaped die with zirconia sintered body die chip - has cutter and inner die, orifice through which resin is extruded

Patent Assignee: NIPPON UNICAR CO LTD (NIUE ); TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 63102918	A	19880507	JP 86248378	A	19861021		198824 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86248378 A 19861021

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 63102918	A		6			

Abstract (Basic): JP 63102918 A

Tapered ring dies consists of an outer die, inner die, and an extrusion orifice, through which a resin is extruded into a ring shape. At least one die chip composed of a zirconia sintered body contg. at least 70 mole % of zirconia having a crystal structure of tetragonal system is fitted at least to one of the extrusion orifices between the outer die or the inner die having a width of 0.5-4mm.

USE/ADVANTAGE - High mechanical strength of the zirconia sintered body provides a high surface smoothness and lower friction and prevents surface oxidation. Low thermal conduction as well as the restricted width of the extrusion orifice of 0.5-4mm minimises a phenomenon of melt-fracture. Any adhesion of a resin to the extrusion orifice resists the reaction of the zirconia sintered body with the resin.

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-102918

⑪ Int. Cl.

B 29 C 47/12  
47/20

識別記号

庁内整理番号

6660-4F  
6660-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ダイ

⑮ 特 願 昭61-248378

⑯ 出 願 昭61(1986)10月21日

⑰ 発 明 者 藤 谷 茂 男 神奈川県横浜市戸塚区平戸町946番地の6  
⑱ 発 明 者 正 木 孝 樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内  
⑲ 発 明 者 津 崎 繁 寿 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 東レ株式会社大  
阪事業場内  
⑳ 出 願 人 日本ユニカー株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号  
㉑ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 田 淵 俊 光 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ダイ

## 2. 特許請求の範囲

外ダイと内ダイとを有し、これら外ダイと内ダイとの間に吐出孔が形成されている、樹脂材料を筒状に吐出し、成形するためのダイであって、それら外ダイおよび内ダイの吐出孔部の少なくとも一方には正方晶系の結晶構造をもつジルコニアを少なくとも70モル%含むジルコニア焼結体からなるダイチップが嵌着され、かつ吐出孔幅が0.5~4mmに設定されていることを特徴とするダイ。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、樹脂材料を筒状に吐出し、成形する、一般に環状ダイと呼ばれるダイに関する。

従来の技術

樹脂材料を筒状に吐出し、成形するための環状ダイは、たとえば特公昭58-56504号公報に記載されているように、金属製の外ダイと内ダ

イとを有し、それら外ダイと内側ダイとの間に吐出孔を形成してなるものである。しかして、そのような金属製ダイにおいては、厚みむらや接合線の発生による成形品の品質低下を防止するため、吐出孔幅(両ダイ間のクリアランス)を非常に狭くし、一方、吐出孔幅を狭くすることによって生ずる吐出抵抗の増大を吐出圧力を高くすることで補っている。そのため、吐出孔壁が比較的摩擦抵抗の高い金属であることと相まって吐出時に樹脂材料が自己発熱したり、吐出孔の幅方向において樹脂材料に速度分布ができたりして、成形が不安定になったり、メルトフラクチャ現象(成形品の表面がさめ肌のような現象)が起こりやすいという問題があった。特に、樹脂材料が熔融粘度の高い直鎖型低密度ポリエチレンであるような場合にはメルトフラクチャ現象が大変起こりやすく、改善が望まれていた。

一方、近年、たとえば特開昭56-145610号公報、同57-130717号公報、同58-161973号公報、同60-180639号

公報、同61-9921号公報などにより、セラミックス製のダイを、樹脂材料の成形や、金属材料の伸線、バルブの鑄造、電線への樹脂材料の被覆などに使用することが提案されている。

#### 発明が解決しようとする問題点

この発明は、上述したセラミックス製ダイにおける技術を、樹脂材料を筒状に吐出し、成形するための環状ダイへも応用できないものかというところを、検討した結果得られたもので、その目的とするところは、吐出を安定して行うことができるばかりか、直鎖型低密度ポリエチレンのような溶融粘度の高い樹脂材料を押し出す場合でもメルトフラクチャ現象を起こしにくいダイを提供するにある。

#### 問題点を解決するための手段

上記目的を達成するために、この発明においては、外ダイと内ダイとを有し、これら外ダイと内ダイとの間に吐出孔が形成されている、樹脂材料を筒状に吐出し、成形するためのダイであって、それら外ダイおよび内ダイの吐出孔部の少なくとも一方には正方晶系の結晶構造をもつジルコニア

チップ4、5により、ジルコニア焼結体で形成されている。なお、図においては、外ダイ1と内ダイ2の両方にダイチップ4、5を嵌着した場合を示したが、ダイチップは外ダイおよび内ダイのいずれか一方のみに嵌着するようにしてもよい。もちろん望ましいのは、図に示したように両方に嵌着させることである。これらダイチップ4、5の厚みは、樹脂材料の吐出圧力などによっても異なるものの、通常、2～5mmの範囲で選定される。また、吐出孔3の幅Wは、0.5～4mm、好ましくは0.5～1mmに設定される。樹脂材料は、図面上方から供給され、吐出孔3を経て筒状に吐出され、成形されるが、その樹脂材料を吐出孔3に導くため、外ダイ1に嵌着されたダイチップ4に、高さH1（ $H1 = 5 \sim 50 \text{ mm}$ ）の部分から、外ダイ1にわたって延びる、外方に向かう角度 $\theta_1$ （ $\theta_1 = 2.5 \sim 30^\circ$ ）のテーパが付けられ、また内ダイ2にも内方に向かうテーパが付けられている。これら両テーパによって形成される、外ダイ1および内ダイ2間の角度 $\theta_2$ は、5～5

0°である。なお、ダイの実質高さH3は、50～200mmである。

を少なくとも70モル%含むジルコニア焼結体からなるダイチップが嵌着され、かつ吐出孔幅が0.5～4mmに設定されていることを特徴とするダイが提供される。

この発明をさらに詳細に説明するに、この発明のダイは、図面に示すように、外ダイ1と、内ダイ2とを有している。これら外ダイ1と内ダイ2は、いずれも、周知の、たとえば超硬合金やダイス鋼などの金属で作られている。しかして、互いに対向する、外ダイ1と内ダイ2との間には、高さH2（ $H2 = 10 \sim 70 \text{ mm}$ ）の吐出孔3が形成されている。なお、図面においては、外ダイ1および内ダイ2をそれぞれ固定するためのボルト孔などは省略してある。

上記外ダイ1の、吐出孔3部には、ジルコニア焼結体からなる筒状のダイチップ4が嵌着されている。同様に、内ダイ2の、吐出孔3部にも、上記ダイチップ4に対向して、ジルコニア焼結体からなる筒状のダイチップ5が嵌着されている。すなわち、吐出孔3の壁、つまり吐出孔壁は、ダイ

チップ4、5により、ジルコニア焼結体で形成されている。なお、図においては、外ダイ1と内ダイ2の両方にダイチップ4、5を嵌着した場合を示したが、ダイチップは外ダイおよび内ダイのいずれか一方のみに嵌着するようにしてもよい。もちろん望ましいのは、図に示したように両方に嵌着させることである。これらダイチップ4、5の厚みは、樹脂材料の吐出圧力などによっても異なるものの、通常、2～5mmの範囲で選定される。また、吐出孔3の幅Wは、0.5～4mm、好ましくは0.5～1mmに設定される。樹脂材料は、図面上方から供給され、吐出孔3を経て筒状に吐出され、成形されるが、その樹脂材料を吐出孔3に導くため、外ダイ1に嵌着されたダイチップ4に、高さH1（ $H1 = 5 \sim 50 \text{ mm}$ ）の部分から、外ダイ1にわたって延びる、外方に向かう角度 $\theta_1$ （ $\theta_1 = 2.5 \sim 30^\circ$ ）のテーパが付けられ、また内ダイ2にも内方に向かうテーパが付けられている。これら両テーパによって形成される、外ダイ1および内ダイ2間の角度 $\theta_2$ は、5～5

0°である。なお、ダイの実質高さH3は、50～200mmである。

さて、上述したように、外ダイおよび内ダイに嵌着されるダイチップは、いずれもジルコニア焼結体からなっているが、そのジルコニア焼結体は、正方晶ジルコニア（正方晶系の結晶構造をもつジルコニア）と、単斜晶ジルコニア（単斜晶系の結晶構造をもつジルコニア）との2相構造からなるものであるか、またはそれらに加えてさらに立方晶ジルコニア（立方晶系の結晶構造をもつジルコニア）が共存している3相構造からなるものである。かつ、いずれの場合も、正方晶ジルコニアを少なくとも70モル%含むものである必要がある。なお、ジルコニア焼結体の相構造やその割合は、後述する原料粉末の純度、組成や、焼結時の温度や時間、焼結後の冷却条件など、さまざまな条件によって変わる。したがって、製造にあたってはこれらの条件を厳密に制御し、上述したジルコニア焼結体が得られるようにする。

この発明が、少なくとも70モル%の正方晶ジ

ルコニアを含むジルコニア焼結体を使用する理由は、次のとおりである。

すなわち、正方晶ジルコニアは、応力を受けると単斜晶ジルコニアに変態する。応力誘起変態である。したがって、そのような正方晶ジルコニアを含むジルコニア焼結体が外部応力を受けると、その一部が変態に賛され、結果的に、変態に必要なエネルギー分だけ小さな応力が加わったのと同じことになり、その分だけ焼結体の強度が向上するわけである。しかして、70モル%以上もの大量の正方晶ジルコニアが含まれていると、かかる応力誘起変態機構による大きな強度向上効果が得られる。強度が向上するということは、靱性や耐摩耗性が向上するということでもある。

単斜晶ジルコニアが含まれているジルコニア焼結体を使用すると好ましいのは、次のような理由による。

すなわち、ジルコニア焼結体が単斜晶ジルコニアを含んでいるということは、単斜晶ジルコニアの周囲または近傍に、正方晶系から単斜晶系への

して存在している。しかして、高温下で焼結体に水分、酸、アルカリなどが作用すると、正方晶ジルコニアの安定性が低下し、安定な単斜晶ジルコニアに変態して正方晶ジルコニアの粒界に微細な亀裂ができ、この亀裂を起点として焼結体の破壊が進行するようになる。しかしながら、立方晶ジルコニアが存在していると、立方晶ジルコニアはそのような変態を伴わないので、破壊の進行が著しく抑制され、耐熱性ないしは耐蝕性が向上するようになる。このような耐熱性や耐蝕性の向上は、樹脂材料の成形温度が150~350℃程度であることを考えると、大変好ましいということができる。

上記において、正方晶ジルコニア、単斜晶および立方晶ジルコニアの量は、次のようにして求める。

すなわち、正方晶ジルコニアの量は、研磨したダイチップの表面をX線回折装置を用いて分析し、立方晶ジルコニア400面、正方晶ジルコニア004面および正方晶ジルコニアの400面の回折

結晶構造の変態によるマイクロクラックを生じているということである。そのようなジルコニア焼結体が外力を受けると、マイクロクラックを起点とする破壊が進行するので、ダイスの機械的強度は低くなる。しかしながら、一方で、単斜晶ジルコニアは、正方晶ジルコニアに応力誘起形態を起こさせるための核になり得るので、機械的特性を大きく低下させない範囲で単斜晶ジルコニアを共存させることは好ましいことである。その量は10モル%以下でよい。

次に、正方晶ジルコニアを含むジルコニア焼結体を使用すると好ましいのは、正方晶の結晶構造は、ジルコニアの上述した3つの結晶構造の中でも熱に対する安定性が最も高く、そのため耐熱性ないしは高温使用時における耐蝕性が向上するからである。

すなわち、少なくとも70モル%の焼結体ジルコニアを含むジルコニア焼結体中の立方晶ジルコニアは、いわゆるマトリクスを形成している正方晶ジルコニアの周囲および/または粒子間に分散

パターンをチャート上に記録する。

次に、上記チャートから立方晶ジルコニア400面の回折パターンの面積強度を求め、さらにその値を同じくチャート上から読み取った立方晶ジルコニア400面の回折角 $\theta$ を用いてローレンツ因子 $L$  [ $L = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin 2\theta \cdot \cos \theta$ ] で除し、立方晶ジルコニア400面の回折強度 $I_{C400}$ を求める。全く同様に、正方晶ジルコニア004面の回折強度 $I_{T004}$ および400面の回折強度 $I_{T400}$ を求め、これらの値から次式によって正方晶ジルコニアの量 $C_T$  (モル%) を算出する。

$$C_T = \left[ \frac{(I_{T004} + I_{T400})}{(I_{C400} + I_{T004} + I_{T400})} \right] \times 100$$

単斜晶ジルコニアの量 $C_M$  (モル%) は、全く同様に、正方晶ジルコニア111面の回折強度 $I_{T111}$ と、立方晶ジルコニア111面の回折強度 $I_{C111}$ と、単斜晶ジルコニア111面の

回折強度  $I_{M111}$  と、単斜晶ジルコニア  $11\bar{1}$  面の回折強度  $I_{M11\bar{1}}$  とから、次式で求める。

$$C_M = \left[ \frac{(I_{M111} + I_{M11\bar{1}})}{(I_{T111} + I_{C111} + I_{M111} + I_{M11\bar{1}})} \right] \times 100$$

正方晶ジルコニアおよび単斜晶ジルコニアの量が求まれば、残余が立方晶ジルコニアということになる。

この発明で使用するジルコニア焼結体は、平均結晶粒子径が  $0.2 \sim 0.5 \mu m$  であるものが好ましい。平均結晶粒子径がこの範囲であると、樹脂材料の成形温度である  $150 \sim 350^\circ C$  で長期間使用しても、熱的、機械的特性の低下が少なくなる。

また、ジルコニア焼結体は、気孔率が2%以下であるものが好ましい。より好ましくは0.5%以下である。ここで気孔率  $P(\%)$  は、式

$$P = [1 - (\text{実際の密度} / \text{理論密度})] \times 100$$

によって与えられるものである。しかし、気孔

イットリアにあっては1.5~4モル%固溶させ、カルシアにあっては1~9モル%、セリアにあっては0.5~2モル%固溶させるようにする。もちろん、イットリアとカルシアとを併用してもよく、その場合には、上記範囲内で、かつ両者の和が2.5~10モル%になるようにする。また、イットリアとセリアを併用すると、イットリアの熱的安定性や耐蝕性が一層向上するので好ましい。この場合には、上記範囲内で、かつ両者の和が2~5モル%になるようにする。これら安定剤の量は、結晶構造などを決定する上での必要条件であるが、十分条件ではない。

また、ジルコニアと、1.5~4モル%のイットリアと、0.1~1重量%、好ましくは0.2~0.5重量%のアルミニウム、チタン、銅、ニッケル、鉄、コバルト、クロムなどの金属の酸化物の混合物とを焼結することによっても製造することができる。金属酸化物を併用すると焼結性が向上し、強度や靱性がより一層向上するようになる。

率が低ければ低いほど、焼結体、したがってダイチップの機械的強度や熱的安定性が向上する。なお、理論密度  $\rho (g/cm^3)$  は次式によって求める。格子定数は、X線回折法によって精度よく求めることができる。

$$\rho = 4 \cdot M / (d^3 \cdot N)$$

ただし、 $M$ ：各結晶構造のジルコニアの分子量

$d$ ：各結晶構造のジルコニアの格子定数

$N$ ：アボガドロ数

上述したようなジルコニア焼結体は、いろいろな方法によって製造することができる。

たとえば、ジルコニアにイットリア、カルシア、セリア、マグネシアなどの安定剤を固溶させることによって製造することができる。なかでも、比較的低温で焼結することができるために焼結時に結晶粒子径が大きく成長することがなく、結晶構造や粒子径の制御が容易であるイットリアやカルシア、セリアを用いるのが好ましい。その場合、

さて、この発明においては、吐出孔の幅を、0.5~4mmに設定することを必須とする。すなわち、幅が0.5mm未満であると、背圧（吐出圧力）を大きくする必要がでてきて、樹脂材料が自己発熱して安定成形が困難になったり、メルトフラクチャ現象を引き起こして、成形品に、いわゆるさめ肌ができるようになる。一方、幅が4mmを越えると、吐出量の増大は可能になるものの、成形品が長手方向に延伸されるようになり、また吐出孔における樹脂材料の流れに分布ができて、成形品の横方向と長手方向との特性バランスがくずれ、厚みむらが大きくなったり、引裂強度、引張強度、引張伸び、光沢などが低下するようになる。

この発明のダイは、金属製の外ダイおよび内ダイと、それらに嵌着するジルコニア焼結体製ダイチップとを別々に用意し、外ダイおよび内ダイの少なくとも一方に焼ばめ、あるいはろう付、メタライジングなどの方法によってダイチップを嵌着、接合することによって製造することができる。ダイチップは、たとえば、次のようにして製造する。

すなわち、まず、純度が99.9%以上である塩化ジルコニウムの水溶液と、純度が99.5%以上である塩化イットリウムの水溶液とを所望の割合で混合した後、従来周知の共沈法、加水分解法、熱分解法、金属アルコキシド法、ゾルーゲル法、気相法等を用いて、平均粒径が0.1 $\mu$ m以下で、かつイットリアを1.5~4モル%含むジルコニア粉末を調整する。別の方法として、硝酸ジルコニウムと硝酸イットリウムの水溶液を使用することもできるし、ジルコニア粉末とイットリア粉末とを混合することも可能である。

次に、上記粉末を800~1000℃で仮焼した後、ボールミルで粉碎する。必要に応じてかかる仮焼、粉碎を繰返し行ない、原料粉末を得る。この原料粉末は、ジルコニア粉末とイットリウム粉末とが均一に混ざり合った固溶体を形成している。固溶体中におけるジルコニアは、使用したジルコニアやイットリアの純度、粒径、混合割合、仮焼温度、仮焼時間などによって異なるものの、通常、単斜晶系と正方晶系の混合相を形成してい

る。

次に、上記原料粉末をラバープレス法、押出成形法、金型成形法などの周知の成形法を用いて筒状のダイチップ形状に成形する。

次に、成形体を加熱炉に入れ、約900℃までは50~100℃/時の速度で、それ以上は30~50℃/時の速度で1200~1500℃まで昇温した後、その温度に数時間保持し、かさ密度が理論密度の95%以上である、好ましくは98%以上である予備焼結体を得る。かかる昇温の過程で、ジルコニアの結晶構造は、単斜晶系と正方晶系の共存状態から、正方晶系か、正方晶系と立方晶系の共存状態か、または立方晶系に変態する。このような結晶構造の変態の温度や速度は、イットリアの量によって異なる。だから、状態図を参照しながら上記のような結晶構造をとる予備焼結温度を上述した範囲内で求める。

次に、上記予備焼結体をいわゆる本焼結するわけであるが、これにはアルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気や、酸化性雰囲気下における熱間静

水圧加圧処理法(HIP法)を使う。すなわち、上記予備焼結体を制御された雰囲気の下で、1000~2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力下に1200~1500℃で数時間加熱し、焼結体を得る。酸化性雰囲気の場合、HIP法における酸素濃度は、1000ppm~25体積%である。HIP法によれば、結晶粒子間の結合が強固になり、しかも低温でも緻密な焼結体を得られるので好ましい。冷却後の焼結体は、上述した、少なくとも正方晶ジルコニアを含み、かつその量が70モル%以上のものである。

次に、必要に応じて表面を研削したり、さらに研磨してダイチップとする。

#### 発明の効果

この発明のダイは、外ダイと内ダイとを有し、これら外ダイと内ダイとの間に吐出孔が形成されている、樹脂材料を筒状に吐出し、成形するためのダイであって、それら外ダイおよび内ダイの吐出孔部の少なくとも一方には正方晶ジルコニアを少なくとも70モル%含むジルコニア焼結体から

なるダイチップが装着され、かつ吐出孔幅が0.5~4mmに設定されているものである。しかして、上記ジルコニア焼結体は機械的強度、したがって耐摩耗性や靱性が高く、表面平滑性を向上でき、摩擦係数を低くでき、金属のように表面酸化を起こさず、また、いわゆるセラミックスのなかでも熱伝導性が低いので、吐出孔幅を0.5~4mmにしていることと相まって、樹脂材料の安定成形が可能になるばかりか、メルトフラクチャ現象の心配もほとんどなく、特性の優れた成形品を得ることができるようになる。また、吐出孔に樹脂材料が付着しても、ジルコニア焼結体は樹脂材料と反応せず、また離型性に優れているので容易に清浄化できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は、この発明の一実施態様に係るダイを示す概略縦断面図である。

- 1: 金属製外ダイ
- 2: 金属製内ダイ
- 3: 吐出孔

代理人 弁理士 田淵 俊光  
(他1名)

